

# 冰碛物电子自旋共振信号测量的基本流程

毕伟力<sup>1</sup>, 杨海军<sup>2</sup>, 易朝路<sup>1,3</sup>

1. 中国科学院青藏高原研究所, 北京 100101

2. 清华大学 化学系, 北京 100084

3. 中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101

**摘要:** 电子自旋共振 (ESR) 法是一种用于直接测量和研究含有未成对电子的顺磁性物质的分析方法。ESR 测年是应用这种分析方法对沉积物最后一次埋藏以来的年代进行测定。相比于其他方法, 它具有测年范围广, 测试的样品种类多, 样品可以重复测量, 测量周期短等优势。20 世纪 80 年代以来我国开始进行沉积物 ESR 测年与研究, 但是在冰碛物 ESR 测年的制样和测量过程中存在一些问题。本文介绍冰碛物 ESR 测年的过程: 样品野外采集时剖面的选取及其注意事项; 详细描述提纯冰碛物中石英颗粒的前处理过程; 石英颗粒经过人工辐照后在顺磁波谱仪上测试 ESR 信号并拟合古剂量过程中的具体方法和需要注意的问题。从实验中得到, 用 0.063—0.125 mm 粒径的组分提纯石英砂比较困难, 前处理过程中试剂和时间消耗量大, 因此建议 ESR 测年时: 在样品充足的情况下选用细颗粒组分 (0.063—0.125 mm), 样品不充足的情况下选用中颗粒部分 (0.125—0.25 mm)。待测样品中存在其他矿物会对石英的 ESR 信号有影响, 因此在提纯石英过程中用重液分选提高石英纯度并可以增强测量的 ESR 信号的稳定性。经过氢氟酸刻蚀后的样品, 石英的纯度要达到 95%—99% 或以上。对于冰碛物 ESR 测年过程中 ESR 信号的选择需要参照样品自身的特点, 综合考虑多次尝试才能确定用常温 Ge 心信号还是低温的 Al 心、Ti 心作为样品中石英的 ESR 测年信号。通过规范的采样、制样和 ESR 信号测量流程, 使样品的定年能够被不同的人重复, 并能够进行不同区域之间的对比。

**关键词:** ESR 测年技术; 实验流程; 石英矿物; 冰碛物

## Basic procedures of electron spin resonance (ESR) signal measurement for glacial tills

BI Weili<sup>1</sup>, YANG Haijun<sup>2</sup>, YI Chaolu<sup>1,3</sup>

1. Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. CAS Center for Excellence in Tibetan Plateau Earth Sciences, Beijing 100101, China

**Abstract: Background, aim, and scope** Electron spin resonance (ESR) as a microwave technology, is an analytical method to detect and research the paramagnetic substance with unpaired electrons. ESR dating is an application of this technique to date sediments since their last burial. Compared to other dating methods, ESR dating has

收稿日期: 2018-06-05; 录用日期: 2018-09-03

Received Date: 2018-06-05; Accepted Date: 2018-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41230523); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA20070102)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41230523); Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDA20070102)

通信作者: 毕伟力, E-mail: biweili@itpcas.ac.cn

Corresponding Author: BI Weili, E-mail: biweili@itpcas.ac.cn

引用格式: 毕伟力, 杨海军, 易朝路. 2018. 冰碛物电子自旋共振信号测量的基本流程 [J]. 地球环境学报, 9(6): 622–628.

Citation: Bi W L, Yang H J, Yi C L. 2018. Basic procedures of electron spin resonance (ESR) signal measurement for glacial tills [J]. *Journal of Earth Environment*, 9(6): 622–628.

advantages in large time span, different kinds of samples, repeated measurements and the short measurement period. Since 1980s ESR dating has been applied to sediments, however, there exist some problems in sample preparation and ESR signal measurement. The purpose of the paper is to introduce the experimental procedures for those who are interested in ESR dating of glacial till. **Materials and methods** Sample collection: the quartz was one of the best minerals for detecting ESR signals. In the field, we selected the moraine profiles that had rich in quartz and were not retrofitted. It was better to collect silt and fine sand samples through subglacial grinding or being exposed to the sun. The samples must avoid to the direct sunshine from the field to the laboratory. We gathered samples 2—3 kg and made detailed records and environment descriptions. And we also collect sample using sealed aluminum boxes for water content. If there was not gamma spectrometer for measuring environmental dose rate *in situ*, the contents of uranium, thorium, potassium from the samples were measured using neutron activation analysis (NAA). The rigorous sampling procedure and detailed field records were of benefit to analysis and comparison of the data. Extraction and purification of quartz from the sediment: we sieved out 0.063—0.25 mm of purified quartz grains from samples for ESR dating. At first, we removed carbonate with hydrochloric acid and organic matter with hydrogen peroxide. Next, we eliminated magnetic mineral with permanent magnet. Then, we separated minerals of different specific gravities with the heavy liquid. Heavy mineral, quartz, feldspar and mica were separated and pure quartz was obtained. Lastly, the residual feldspar and quartz surface damaged by alpha-ray was etched by hydrofluoric acid. After that, we removed fluoride with 10% hydrochloric acid, cleaned and dried the samples in an oven at 40°C. Through hydrofluoric acid etching, the purity of quartz, which is checked under the binocular microscope, should reach at least 95%, and 99% or higher would be better. The purification of quartz could exclude the effects of other minerals for accurate and repeatable measurements of ESR signals. Additional irradiation of purified quartz samples: we divided the quartz into aliquots with 250 mg or 300 mg. One aliquot was not irradiated and others were irradiated at different doses using  $^{60}\text{Co}$  gamma-ray source. There were two methods to erasure short life signal. One way is to heat samples at a certain temperature. Another is to let samples sit for 7—10 days or more. In the experiment, the corresponding doses were set according to the response of sample's ESR signal to additional irradiation. Measurement of ESR signal: the ESR signals for dating glacial tills could be chosen germanium (Ge) center measured at room temperature or aluminum (Al) center and titanium (Ti) center at low temperature. The area under the absorption curve represents the peak intensity of ESR signals. The peak to peak height of the signal differential could be instead with peaks of the same line and width. To prevent the difference among the sample separations, the position of samples and the centre of the resonant cavity should be coincide. **Results** The results showed that: (1) The grain-size fraction of 0.125—0.25 mm should be selected for quartz purification. (2) The process of heavy liquid separation could improve sample purity effectively and reduce signal interference from other minerals. (3) The choice of different ESR signal centers could result in the dating difference. **Discussion** The grain size of samples had an impact on ESR signals. Fine grains would be better for dating glacial tills because ESR signal of quartz in them is more likely reset. However, it is difficult to obtain enough purified quartz from the grain-size fraction of 0.063—0.125 mm extracted from glacial tills. Therefore, we suggest that the grain-size fraction of 0.125—0.25 mm is selected for quartz purification. The sample purity also affects ESR signals. For poorly sorted glacial tills, the process of heavy liquid separation could improve sample purity effectively and reduce signal interference from other minerals. The choice of different ESR signal centers could result in the dating difference. The spectral line widths might increase at room temperature and the resolution might reduce. The small power was needed at low temperature. **Conclusions** The accurate and stable signals required standard experimental procedures and better signal selection. **Recommendations and perspectives** Establishment of standard procedures in sampling, sieving, extraction of quartz, quartz purification, additional irradiation and measurement of ESR signal can make the data be duplicated in different laboratories so as to make sure that the dating data can be compared with each other.

**Key words:** the technique of ESR dating; experimental procedures; quartz; glacial tills

电子自旋共振 (electron spin resonance, 简称 ESR) 又称电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, 简称 EPR), 是一种物理现象, 电子自旋共振波谱可以检测不同材料中的顺磁中心和自由基。它的基本原理由 Gorter (1936a, 1936b) 和 Gorter and Kronig (1936) 发现, 而后 Zavoisky (1944, 1945a, 1945b) 和 Frenkel (1945) 对其进一步发展, 后来电子顺磁共振的技术逐渐被应用于生物化学、固体物理和矿物学等领域(王维达, 1997)。

尽管 ESR 测年方法还存在诸多问题, 但仍被应用于第四纪沉积物年代学研究, 因为沉积物中石英样品测年范围可以覆盖整个第四纪时期。因此 ESR 测年对研究第四纪沉积物的年代, 尤其是对早期冰碛物的年代测定是一种不可或缺的测年方法(刘春茹等, 2011; 毕伟力和易朝路, 2016)。冰碛物是冰川作用产生的碎屑沉积, 形成过程复杂, 沉积类型多样, 不同类型的冰碛物形成过程的差异对样品中的 ESR 信号有很大影响。冰碛物中长石和重矿物有很强的 ESR 信号(毕伟力, 2017), 以前的一些冰碛物测年样品没有严格按照规定的流程制样, 分离的石英纯度低, 测定的数据可靠性差, 并不代表石英样品的真实年代。因此对冰碛物的 ESR 测年需要有规范的采样要求和实验流程, 才能获得更为准确的 ESR 年代。

## 1 采样要求和样品采集

在 ESR 测年中被测的石英样品相当于 ESR 信号的剂量计, 需要记录在最后一次埋藏以来所吸收的来自自身和外部环境的各种放射源和宇宙射线的全部辐射剂量。冰碛物中的石英是检测 ESR 信号的最好矿物之一。因此, 选择出经过冰下研磨过程和阳光直接照射过的含粉砂和细沙颗粒的样品(易朝路等, 2019)尤为重要。在采集样品时, 需要选择石英含量高且未受到后期改造的冰碛垄的剖面采集样品。

采集 ESR 测年样品时应避免样品被阳光直接照射, 虽然 ESR 信号不像光释光的信号对光特别敏感, 但是阳光直射也会造成 ESR 测年样品中的信号衰减(Yi et al, 2016), 因此在野外采集样品时需要用遮光布遮挡, 避免阳光对样品的照射(图 1)。对要采集样品的天然剖面, 通常去掉至少 0.3 m 厚的表层, 露出新鲜剖面, 再挖出约 0.5 m 深的洞穴, 洞穴的直径能够满足采样用的铁铲或铁

锹可以进入里面采集样品。由于采集的样品只需要粒径 < 2 mm 的部分, 因此可以在采集样品时用孔径为 2 mm 的土样筛去掉粒径 > 2 mm 的碎屑。采集样品的量可根据样品的石英含量多少而变化, 一般来说需要采集 2—3 kg 的原始样品。采用 2 mm 孔径的筛子筛分后只需要 1 kg 样品。采样时也可以在同一剖面不同深度进行采样, 或者对同一层位的样品采集 2 个或以上的样品, 以便后期实验中相互校验。



图 1 ESR 测年样品的野外采集

Fig.1 Sample collection for ESR dating in the field

采样时采样者需要对所采集样品的部位进行照相, 包括采集剖面的远景和近景的拍摄及采集样品的洞穴和样品包装后的编号等的特写。还需要记录采集样品的时间、具体地理坐标、海拔高度、采集剖面的层位走向及地质地貌条件、样品的埋藏深度等具体详实的环境信息, 以便提供给实验室进行测量定年时参考核对。通常 ESR 测年采样点应该选择沉积物粒度均匀的地点, 也可以像光释光采样那样, 在沉积比较稳定均匀的细砂、粉砂层采样, 要避开漂砾和砾石层, 以免样品受到地层中电离辐射不均匀影响, 同时在采集的样品部位用铝盒采集少量原始样品, 进行密封, 用于测量样品的含水量和测定 U、Th 和 K 的含量, 再计算环境剂量值。在颗粒大小分布不均匀的冰碛物中采样, 可以使用便携式伽马能谱仪野外就地测量环境剂量。

样品采集完成后, 在运输、储存到实验室处理之前应保证样品不被阳光照射, 并避免样品被电离辐射。机场和车站的安检射线比较微弱, 不会对样品测年造成影响。采集并密封的待测含水量样品要尽快进行含水量的测定, 以免水分散失。

## 2 含水量的测定

### 2.1 仪器与试剂

实验仪器包括:天平(感量 0.01 g 和 0.001 g)、烘箱、称样皿、烧杯、角匙。

### 2.2 测量含水量

(1) 取洗净的烧杯,放入干燥器中冷却至室温(没有干燥器时,将洗净后烧杯或其他称样皿放在烘箱中 50℃ 烘至恒重),冷却到室温后在分析天平上称重( $W_1$ ),并进行样品号标记。(2) 将用铝盒采集样品上的密封条撕掉,打开盒盖,随机取大小混杂的样品 20 g,均匀放入烧杯底部(或称样皿中)快速称重( $W_2$ ,精确至 0.001 g)。(3) 将烧杯放入恒温箱中,在(105±2)℃ 的温度下烘 6 h 左右。(4) 盖上锡箔纸,将烧杯放入干燥器中 20—30 min,冷却至室温,取出称重。(5) 打开锡箔纸,放入烘箱中,在(105±2)℃ 的温度下再烘 2 h,冷却,称重至恒重( $W_3$ )。(6) 将样品倒回原始样品中,作为 U、Th 和 K 测试样品。最终计算土壤水分含量  $= (W_2 - W_3) / (W_3 - W_1) \times 100\%$ 。

## 3 样品前处理

### 3.1 样品的筛分

样品筛分所需实验用具包括:塑料自封袋、烧杯、土样筛、天平、搅拌棒、烘干箱、去离子水或蒸馏水。

筛分过程需要注意:实验过程中不能让窗外阳光直射样品。每一步骤每一个样品做好标记。具体步骤如下:(1) 浮选去除片状云母和粘土等细颗粒:将样品放入 2000—3000 mL 塑料(高密度聚乙烯或聚丙烯)烧杯中,用自来水冲洗至样品悬浮,等 10—20 s 后(时间取决于悬浮样品的高度和搅动速度)将悬浮的云母等片状矿物去除,反复操作直至水变清。(2) 在自来水冲洗下,用 2.0 mm、0.5 mm、0.25 mm、0.063 mm 的筛子对样品进行湿筛,筛分出 2.0—0.5 mm、0.5—0.25 mm 和 0.25—0.063 mm 组分的子样。

### 3.2 化学处理——石英矿物的提取

对筛分出的样品进行化学处理,提取出石英。

(1) 去掉碳酸盐:把 0.25—0.063 mm 的样品放在大烧杯中,在反应过程中把大烧杯放在冷水中冷却降温,对 0.25—0.063 mm 的样品加入浓盐酸去掉其碳酸盐,每次少加一些浓盐酸,适量增加,

如果反应很剧烈,应在装有样品和浓盐酸的大烧杯中用洗气瓶加入少量冷水,稀释盐酸的浓度,避免反应剧烈的泡沫溢出损失样品或者污染其他样品,还可以防止温度大幅度上升导致 ESR 信号变化。而后再用自来水清洗样品,最后用去离子水清洗样品三遍。(2) 去除有机质:对样品再加入双氧水,去除有机质。用去离子水清洗三遍后,在恒定温度为 40℃ 的烘箱中烘干样品。(3) 去掉磁性矿物:烘干后的样品用强永久磁铁,去除磁性矿物。(4) 去除重矿物和部分长石:对每个样品的 0.25—0.063 mm 的粒径部分进行矿物重液分离。用聚钨酸钠配置比重 2.7 左右的重液。将分液漏斗下部的活塞拔出,将凡士林(或硅胶)涂在活塞外部要与分液漏斗接触的部分(起润滑作用,防止重液使活塞无法转动或重液的泄漏);将活塞放入分液漏斗,并用橡皮筋固定,关闭活塞;先将配置好的重液倒入分液漏斗,再将样品沿锥形漏斗加入分液漏斗;旋转摇晃分液漏斗,使样品和重液混合均匀;将分液漏斗放置于铁架台上静置,待比重大于 2.7 的较重矿物首先被分选到漏斗底部,漏斗下接 250 mL 锥形瓶,锥形瓶上放置布氏漏斗,布氏漏斗上放置对折两次后打开的快速滤纸,打开阀门,将重矿物放出;关闭阀门后,用洗气瓶加少量的超纯水到分液漏斗中,然后旋转摇晃,使重液降到适合样品分离石英与长石的比重(因为不同样品的长石和石英比重有差别,一般来说长石的比重会略小于石英的比重,因此加入少量超纯水,静置后石英和长石可分层说明比重合适),待石英和长石分离后,打开活塞将石英缓慢放入到布氏漏斗里的快速滤纸上(接石英前需换新滤纸);最后再换上新的滤纸接出分离出的长石和云母,可以丢弃。分离后的石英用去离子水或超纯水清洗三次或四次,最后在 40℃ 的烘箱中烘干。从图 2 可以看出,经过重液的分离,得到的石英砂纯度有很大的提高。使用过的重液通过抽滤瓶和真空泵进行过滤回收并重复使用。(5) 筛分:将 0.25—0.063 mm 的样品筛分成 0.25—0.125 mm 和 0.125—0.063 mm 两部分。(6) 用 HF 去除长石:对 0.25—0.125 mm 和 0.125—0.063 mm 两部分样品分别用 HF 刻蚀。将样品倒入 250 mL 塑料烧杯中,将烧杯放入冷水中冷却降温,按体积量加入 2 倍的浓 HF 溶液,酸蚀 80 min,去除剩余长石及石英颗粒表层。倒尽残液,用去离子水清洗刻蚀后的石英颗粒,清洗三

次直至浸泡石英颗粒的水溶液为中性，再将用于清洗石英的去离子水倒干净后，将提纯的石英颗粒放入 40℃ 烘箱内烘干。用肉眼和显微镜检查样品是否为纯石英砂。如果仍有明显长石，则继续腐蚀样品。经过氢氟酸刻蚀后的样品，石英的纯度要达到 95%—99% 或以上。(7) 去除氟化物：用 10% HCl 溶液浸蚀样品 10 min，以去除氟化物，再用去离子水清洗干净，在 40℃ 的烘箱中烘干。

(8) 用 0.125 mm 和 0.063 mm 的分样筛对提纯后的样品再次筛分出 0.25—0.125 mm 和 0.125—0.063 mm 两部分，并分别装入自封袋中标记好备用。



图2 样品过重液前后对比 (照片由曾雪真提供)  
Fig.2 Samples comparison chart before and after heavy liquid treatment (pictures provided by Zeng Xuezheng)

### 3.3 U、Th 和 K 元素含量测定的样品处理

取测量含水量后的样品约 5 g，用球磨机粉碎或用玛瑙研钵手工研磨，所有待测样品粒径均小于 63  $\mu\text{m}$ ，可用分样筛筛选。样品装入自封袋内，标记样品号，送到可以测试 U、Th 和 K 元素含量的实验室进行测试。通常采用中子活化测定，还可以采用  $\alpha$  计数仪测定 U 和 Th 含量，采用原子吸收方法测定 K 的含量，也可以采用电感耦合等离子体光谱仪测定。

## 4 样品的人工辐照

将提纯后的石英样品等量分为若干份，每份至少 250 mg 或 300 mg，用称量纸把每份样品包好进行标记。其中一份不进行人工辐照作为原样进行保留，其余样品用  $\gamma$  射线源  $^{60}\text{Co}$  分别以不同的剂量进行人工辐照。

样品辐照前要设定样品的古剂量。最大辐照剂量通常为设定的古剂量的二倍 (与仪器测试范围

有关。辐照剂量过宽，在同样增益条件下，将导致最小剂量和最大剂量的样品信号溢出。如果样品石英纯度高，样品量足，辐照剂量过宽问题不大，可以通过换算解决)。方法如下：根据样品 U、Th 和 K 的含量计算出年剂量，根据地貌和沉积特征估计时代，将年代与年剂量相乘就是估计的古剂量。通常可选用辐照剂量为：200 Gy、400 Gy、600 Gy、800 Gy、1000 Gy、1200 Gy、1400 Gy、1600 Gy。年轻样品辐照剂量为：100 Gy、200 Gy、300 Gy、400 Gy、500 Gy、600 Gy、700 Gy、800 Gy。对于 MIS6 至 MIS12 阶段的老样品，辐照剂量可选为：300 Gy、600 Gy、900 Gy、1200 Gy、1500 Gy、1800 Gy、2100 Gy、2400 Gy。

辐照后的样品中存在对测年信号有影响的短寿命 ESR 信号，需要在测试之前消除。有两种方法可消除影响 (这些短寿命 ESR 信号可能是由人工辐照产生的)。一是在特定的温度下对样品进行加热，另一种是将样品放置一段时间，一般为 7—10 d 或者更久 (王维达, 1997)。

## 5 测试样品的制备装样

石英样品中人工辐照信号稳定后，可以进行 ESR 信号波谱测试的装样准备。把不同辐照剂量的样品和原始样品 (没有经过人工辐照的提纯的石英样品) 称取相等的量分别装在相同的石英管中并依据不同辐照剂量标记编号。在装样前，应对相同批次的石英管进行抽样测试，即对所要使用的石英管进行空管的 ESR 信号测试，检测并确定石英管在样品测试时不会对样品的 ESR 信号产生影响。如有本底信号，采用在 500℃ 恒温下加热 20 min 消除。

## 6 冰碛物中石英的 ESR 信号测量

矿物晶体在形成时就有不同的晶格缺陷，高能射线辐照下产生的自由电子与晶格缺陷相结合形成不同的顺磁中心，在 ESR 波谱上就是不同  $g$  值的 ESR 信号。根据样品的特点，可以选取不同的 ESR 信号进行年代测定。不同样品的顺磁中心的寿命也不相同，但测年时选择的顺磁中心的寿命需要比样品的年龄大一个数量级才能准确测量出样品的 ESR 年代。在对石英矿物的年代测定中，目前可以作为测年的顺磁中心有常温测量的 Ge 心、E' 心，低温下测量的 Al 心和 Ti 心。不同的顺磁中心有各自的特点，需要根据不同的样品条件，选

择不同的顺磁中心进行年代测定。

应用电子自旋共振波谱仪测量样品的波谱时, 微波频率和系统的  $g$  值是固定的, 需要选择一个未饱和且合适的微波功率条件, 线性地改变磁场强度, 在特定的磁场强度达到电子共振的条件, 即可观测到 ESR 信号的峰值变化。ESR 信号的峰值强度用吸收曲线下的面积表示, 即 ESR 微分信号的二次积分值。但在测量线型与宽度相同的峰的信号强度时, 可以用微分信号的峰对峰高度来表示其信号强度大小。

待测样品的 ESR 信号强度正比于样品管中样品的有效质量 (Bi et al, 2018), 因此对不同辐照剂量的样品装样时需要填装相同密度和质量, 并且需要把每个待测样品的样品管放在谐振腔中的相同位置, 并且要求样品的中心点与谐振腔的中心重合。在德国 Bruker 的电子顺磁共振波谱仪器中, 谐振腔的中心点到谐振腔的上部边缘约为 62.5 mm, 每个样品放置时应用标尺测量并精准放置相同位置。

## 7 讨论

### 7.1 样品粒径的选择对 ESR 信号的影响

Yi et al (2016) 的实验研究中显示: 粗颗粒 (0.3—0.45 mm) 中 ESR 信号的 Ge 心的信号强度比中颗粒 (0.125—0.3 mm) 的信号强度高, 而且中颗粒的信号强度比细颗粒 (0.063—0.125 mm) 的信号强度高。这似乎表明在冰碛物样品中越细小的颗粒比大颗粒更容易归零。在 ESR 测年中粒径为 0.125—0.3 mm 这部分通常被用来作为冰碛物测年的样品 (Yi et al, 2002; Zhao et al, 2010, 2012; Wang et al, 2011)。细粒径部分 (0.063—0.125 mm) 更适合用于测年, 这部分颗粒各向异性小, 而且冰川作用容易使其信号归零。但是, 细颗粒部分的石英提纯比较困难。在样品前处理过程中氟化钙沉淀在细颗粒样品表面, 在测量时对信号强度有影响。去除长石过程和去除  $\alpha$ -射线损伤的石英表面过程以及研磨过程也会消耗大量石英。因此, 建议在样品充足的情况下选用细颗粒组分 (0.063—0.125 mm), 样品不充足的情况下选用中颗粒部分 (0.125—0.25 mm), 因为这部分粒径中的其他矿物比较容易分离从而得到更为纯净的石英矿物, 而且用 HF 刻蚀表层石英也不会消耗掉更多的石英颗粒。

### 7.2 样品的纯度对 ESR 信号的影响

不同的人 (Yi et al, 2002; Zhao et al, 2006), 同样采用冰碛物石英中的 Ge 心信号, 且冰碛物样品在相同的地貌部位采集, 但所测得的 ESR 年代却有很大差异, 至少说明这种方法在样品制备和 ESR 波谱仪参数选择等方面存在问题, 使得实验结果不能重复, 难以让其他学者信服 ESR 冰碛物测年的可靠。例如: 测试样品要求采用石英, 提纯石英用于测年的流程已经提出 (Grün, 1989), 但是在样品实际处理过程中, 可能由于重液有毒或其他原因省略了重液矿物分离这一步骤。这对于分选好的风成沉积物、海滩沙和一些河流沉积物问题不大, 是可以用的。但对于没有分选的冰碛物, 省略这一步骤将导致这些石英砂分离不纯, 10%—40% 是非石英矿物, 而其他矿物同样具有 Ge 心的 ESR 信号。这样测得的冰碛物信号是混合矿物的信号, 不是纯石英的信号。每次处理样品的差异将导致矿物组成百分比差异, 从而导致测量结果 (相对值) 不能重复, 年代结果也就不可能相同。

### 7.3 ESR 测年信号的选择

在冰碛物的 ESR 测年中, 最需要解决的问题就是样品在最后一次埋藏之前 ESR 信号的零点问题。目前石英矿物中可用于 ESR 测年的 ESR 信号, 如: Ge 心、Al 心和 Ti 心, 其信号对光照反应衰退最好的是 Ge 心 (Buhay et al, 1988; Ye et al, 1993, 2016), 但是 Ge 心是在常温下观测的 ESR 信号, 相对低温测量的 Al 心和 Ti 心信号而言, 温度的升高 (常温下的 Ge 心) 会导致 ESR 谱线宽度的增加, 降低谱线测量的分辨率。而另一方面, 温度降低, 系统的弛豫时间变长, 容易出现饱和现象, 因此在低温测量时应使用较小的微波功率测量, 否则容易出现电子自旋共振的饱和现象。因此对不同的样品, 采取哪种 ESR 测年信号应该综合考虑, 多方面尝试才能找到较为适合的测年信号。

## 8 结论

本文主要介绍 ESR 测年中样品的制备流程, 根据理论和经验阐述了野外采集样品中应注意的问题, 以便为 ESR 测年样品的采集和制备提供参考。ESR 测年方法对第四纪沉积物定年来说, 尤其是地层年代较老的样品, 年代的确定发挥了重

要作用。但是, ESR 测年方法在冰碛物测年研究中还需要不断地尝试和调整, 以期在未来的实验和可靠的数据中得到更好的年代结果。

### 参考文献

- 刘春茹, 尹功明, 高璐, 等. 2011. 第四纪沉积物 ESR 年代学研究进展 [J]. *地震地质*, 33(2): 490–498. [Liu C R, Yin G M, Gao L, et al. 2011. Research advances in ESR geochronology of Quaternary deposits [J]. *Seismology and Geology*, 33(2): 490–498.]
- 毕伟力. 2017. 冰碛物石英矿物中镅心 ESR 测年研究 [D]. 北京: 中国科学院大学. [Bi W L. 2017. The research of electron paramagnetic resonance dating of germanium center of quartz in glacial tills [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences.]
- 毕伟力, 易朝路. 2016. ESR 测年技术在第四纪冰川年代学中的研究综述 [J]. *冰川冻土*, 38(5): 1292–1299. [Bi W L, Yi C L. 2016. Review of ESR dating technique in Quaternary glacial chronology [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 38(5): 1292–1299.]
- 王维达. 1997. 中国热释光与电子自旋共振测定年代研究 [M]. 北京: 中国计量出版社: 28–52. [Wang W D. 1997. The studies of age determinations by TL and ESR [M]. Beijing: Chinese Metrology Press: 28–52.]
- 易朝路, 毕伟力, 杨海军. 2019. 冰川沉积类型识别与 ESR 测年样品采样规范 [J]. *地质论评*, 65(1): 1–17. [Yi C L, Bi W L, Yang H J. 2019. Genesis types of glacial sediments and sampling procedures for ESR dating [J]. *Geological Reviews*, 65(1): 1–17.]
- Bi W L, Yi C L, Yang H J. 2018. Quantitative relation between the ESR signal intensities in Ge and E' centers and quartz mass [J]. *Radiation Measurements*. (in press)
- Buhay W M, Schwarcz H P, Grün R. 1988. ESR dating of fault gouge: the effect of grain size [J]. *Quaternary Science Reviews*, 7: 515–522.
- Frenkel J. 1945. On the theory of relaxation losses, connected with magnetic resonance in solid bodies [J]. *Journal of Physics*, 9: 299–304.
- Gorter C J. 1936a. Paramagnetic relaxation [J]. *Physica*, 3: 503–513.
- Gorter C J. 1936b. Paramagnetic relaxation in a transversal magnetic field [J]. *Physica*, 3: 1006–1008.
- Gorter C J, Kronig R D L. 1936. On the theory of absorption and dispersion in paramagnetic and dielectric media [J]. *Physica*, 3: 1009–1020.
- Grün R. 1989. ESR dating for the early Earth [J]. *Nature*, 338: 543–544.
- Wang J, Zhou S Z, Zhao J D, et al. 2011. Quaternary glacial geomorphology and glaciations of Kongur Mountain, eastern Pamir, China [J]. *Science China Earth Sciences*, 54(4): 591–602.
- Ye Y G, He J, Diao S B, et al. 1993. ESR dating of fluvial sediments using Ge center in quartz [J]. *Chinese Geographical Science*, 3(3): 284–289.
- Yi C L, Bi W L, Li J P. 2016. ESR dating of glacial moraine deposits: some insights about the resetting of the germanium (Ge) signal measured in quartz [J]. *Quaternary Geochronology*, 35: 69–76.
- Yi C L, Jiao K Q, Liu K X, et al. 2002. ESR dating of the sediments of the Last Glaciation at the source area of the Urumqi River, Tian Shan Mountains, China [J]. *Quaternary International*, 97/98: 141–146.
- Zavoisky E. 1944. The paramagnetic absorption of a solution in parallel fields [J]. *Journal of Physics*, 8: 377–380.
- Zavoisky E. 1945a. Paramagnetic relaxation of liquid solutions for perpendicular fields [J]. *Journal of Physics*, 9: 211–216.
- Zavoisky E. 1945b. Spin-magnetic resonance in paramagnetics [J]. *Journal of Physics*, 9: 211–245.
- Zhao J D, Lai Z P, Liu S Y, et al. 2012. OSL and ESR dating of glacial deposits and its implications for glacial landform evolution in the Bogeda Peak area, Tianshan range, China [J]. *Quaternary Geochronology*, 10: 237–243.
- Zhao J D, Song Y G, King J W, et al. 2010. Glacial geomorphology and glacial history of the Muzart River valley, Tianshan Range, China [J]. *Quaternary Science Reviews*, 29(11/12): 1453–1463.
- Zhao J D, Zhou S Z, He Y Q, et al. 2006. ESR dating of glacial tills and glaciations in the Urumqi River headwaters, Tianshan Mountains, China [J]. *Quaternary International*, 144(1): 61–67.